### **EUROPEAN PATENT OFFICE**

## Patent Abstracts of Japan

**PUBLICATION NUMBER** 

06042319

**PUBLICATION DATE** 

15-02-94

APPLICATION DATE

21-06-91

APPLICATION NUMBER

03177450

APPLICANT:

CITIZEN WATCH CO LTD;

INVENTOR:

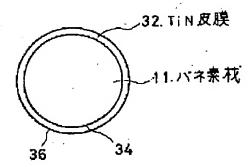
OOMORI MIYAJIROU;

INT.CL.

F01L 3/10

TITLE

VALVE SPRING FOR ENGINE



### ABSTRACT :

PURPOSE: To provide a valve spring which is excellent in follow-up motion to high speed action to prevent fatigue destruction from being easily generated by coating a surface of material of the coil-shaped valve spring for an engine with a film of ceramics by a gas phase synthesizing method.

CONSTITUTION: A firm film of TiN ceramics is formed by evaporation in a surface of a spring material 11. In the point of time of starting evaporation, a partial pressure of introducing nitrogen is decreased, so as to gradually increase the pressure with forming a film 32. As a result, a steep change of component ratio before and after an interface 34 is prevented, further with sufficiently high component ratio of N in an external surface 36, and the firm film 32 can coat on the spring material 11 by sufficient adhesive force. Thus excellent in a follow-up motion to high speed action in the valve spring, surging can be prevented, to prevent permanent set in fatigue and fatigue destruction from being easily generated.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

## (19)日本国特許庁 (JP) (122) 公開特許公報 (A)

((11)特許出願公開番号

# 特開平6-42319

(43)公、開日 平成6年(1994)2月15日

(51) Int.Cl.5

識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

F01L 3/10

. A 7114-3G

Z 7114-3G

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-1774560

(71)出願人 000001960

シチズン時計株式会社

(22)出願日

平成3年(1991) 6月21日

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 笹沼 恭友

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72)発明者 大森 宮次郎

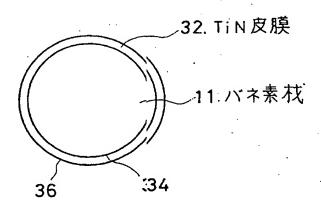
茨城県日立市西成沢町4-24-28

(54)【発明の名称】 エンジン用弁パポネ

### (57)【要約】

【目的】小形の寸法においてサージンングが防止でき、繰 り返し動作によるへたり及び疲労破壊が起こりにくく、 潤滑油に対する耐食性に優れているエンジン用弁パネを 提供すること。

【構成】コイル状のパネ素材の表面を気相合成法による セラミクスの皮膜により被覆することにより構成され る。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パネ素材の表面を気相合成法によるセラ ミックスの皮膜により被覆してなることを特徴とするエ ンジン用弁パネ。

【請求項2】 パネ素材の表面を湿式はメッキによりなる NiPまたはNiBの皮膜である第11の皮膜により被覆 し、該第1の皮膜の表面を気相合成法によるセラミック スの皮膜である第2の皮膜により被覆してなることを特 徴とするエンジン用弁パネ。

【請求項3】 パネ素材を熱処理後ココイル状に成形し、 その後該バネ素材にショットピーニ:ング処理を施した 後、気相合成法により該パネ素材の表面にセラミックス の皮膜を被覆することを特徴とするエエンジン用弁パネの 製造方法。

【請求項4】 バネ素材を熱処理後ココイル状に成形し、 その後該バネ索材にショットピーニ:ング処理を施した 後、温式メッキにより該バネ素材の表面にNIPまたは N1Bの皮膜である第1の皮膜を被覆し、その後、該第 1の皮膜の上に気相合成法によりセララミックスの皮膜で ある第2の皮膜を被覆することを特徴とするエンジン用 20 弁バネの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【産業上の利用分野】本発明はたとえれば自動車等のエン ジンに使用されるエンジン用弁パネにL関する。

[0002]

【従来の技術】自動車等に用いられるエンジンに対して は高効率、高馬力でしかも小形軽量であることが要求さ れ、このためにシャフトの回転数、気気筒数および1気筒 あたりの動弁の数は増加する傾向にある。これに伴い動 30 弁の小形化、高速化が要求され、したがって動弁の動き に伴い圧縮を繰り返す弁パネにたいしては、小形の寸法 において高速動作への追随性が優れサナージングが防止で きること、繰り返し動作によるへたり及び疲労破壊が起 きにくいことと共に潤滑油に対する耐食性に優れている ことが要求される。このような目的のため従来より例え ば特開昭62-283232に記載されているようにコ イル状の弁パネ端部の硬度を低くし中央部の硬度を高く する技術が知られている。

【0003】また特開昭62-2583236に記載され 40 たようにコイル状の弁バネの端部の線線径を太く中央部の 線径を細くする技術が知られている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかりしながら前述の従 来の技術ではそれぞれ問題がある。特開昭62-283 232に記載された技術によればババネのへたりを防止 し、疲労寿命を上げる効果はあるが、 境界部がソフトと なるためパネの固有周波数の向上は不下十分でサージング の防止は不完全となりやすく、一旦サナージングが発生す

の表面は従来のアニオン:コートであり潤滑油に対する耐 食性に乏しい欠点がある。

【0005】また特開昭162-258236に記載され た技術によれば、パネの同固有周波数を高めサージングを 防止する効果はあるが、バネのへたりの防止、疲労寿命 の向上、潤滑油に対するI耐食性の向上については何等考 慮がされておらず欠点を}残したままである。これらの従 来技術の欠点は、バネ索材のまま、またはこれに従来の 軟質コートを施した状態 においては、パネ素材の硬度を 10 上げて行くと繰り返し圧し縮によるへたりは起きにくくな り、パネの固有周波数も」増加してサージングも防止でき るようになる反面、素材浸表面に腐食ビットが発生しやす くなりこれにより疲労破t壊が起こりやすいという二律背 反する性質により実用可[能なパネ素材の硬度の上限が抑 えられていたことに起因1するものと考える。本発明の目 的はかかる従来技術の欠え点を除去し、小形の寸法におい て高速動作への追随性がf優れサージングが防止でき、繰 り返し動作によるへたり]及び疲労破壊が起きにくく、潤 滑油に対する耐食性に優 (れているエンジン用弁パネを提 供することである。

[0006]

【課題を解決するための3手段】前記の課題を解決するた め本発明はコイル状のエンジン用弁パネのパネ素材の表 面を気相合成法によるセーラミックスの皮膜により被覆し てなることを特徴とする。

【0007】また本発明『はコイル状のエンジン用弁パネ のパネ素材の表面を湿式、メッキによるNiPまたはNi Bの皮膜である第1の皮膜により被覆し、該第1の皮膜 の表面を気相合成法によるセラミックスの皮膜である第 2の皮膜により被覆してなることを特徴とする。

[8000]

【作用】本発明によれば化学的に極めて安定し、機械的 にも強固なセラミックス(の皮膜によりエンジン用弁バネ のパネ素材の表面が十分>なる密着力をもって被覆、保護 される。従って本発明によれば、サージング及びへたり の防止のためパネ素材の砂硬度を上げても腐食ピットおよ びこれに起因する疲労破{壊は発生しにくく、目的に応じ 適宜パネ素材の硬度を選択することができるため前述の 従来技術における根本的水な課題が解決され、小形の寸法 において高速動作への追尾随性が優れサージングが防止で き、繰り返し動作によるべへたり及び疲労破壊が起きにく く、しかも潤滑油に対すこる耐食性にすぐれているという 条件を同時に満足するエンジン用弁バネの実現ができ

[0009]

【実施例】以下に本発明(の第1の実施例を説明する。ま JC0.55wt%, Sil. [55wt%, Mn0.80wt%, P 0.01wt%, S0.012 w·t%およびCr0.75wt%を含 む鋼材(SUP12)の線材を用意しオイルテンパー処 るとバネの端部に応力が集中し好ましくない。またパネ 50 理により硬度Hv650(の熱処理線材を製造した。次に

.3

この線材を定寸に切断したのち冷問]でコイリングを行い、図3に示される形状で第1表に示される賭元のエンジン用弁パネのコイル状のパネ素材を成形した。図3に\*

\*おいて材料線径φdなるババネ素材11はコイル平均径φ Dなるコイル形状をなしてている。

表 1

| 4材 * | 線径  | € (ød) | φ11. 7mm |
|------|-----|--------|----------|
| :コイル | 平均径 | (φD)   | φ120mm   |
| 1総   | 巻   | 数      | 7. 0     |
| 自    | 曲   | 長      | 3 2 0 mm |

次に該バネ素材に対し表面加工としてでショットピーニン グを行った後図2に示す直流方式のイイオンプレーティン グ装置の陽極側のボート23にチタンン材27を配し、陰 極22にパネ素材11を取付け、排気、口28を通じて真 空槽 2 1 を予め 5 × 1 0 \* 5 Torr の真空度に排気し ておく、次に、導入口26からアルゴンガスを導入しな がら排気を続け槽内を5×10-4 Torrに維持す る。この状態で陰極22に取付けたバベネ素材11に直流 電源24により-500Vの電圧を加えると共にポート 23を加熱電源29の制御により加熱しチタン材27を を蒸発させた。次にチタン材の蒸発を統行しながら導入 バルブ26からアルゴンガスと共に:窒素ガスを導入し た。この結果、電極間にチタンおよび、窒素のそれぞれの イオンが混合した状態で発生し、これらが混じりあった 状態で陰極に取付られたパネ素材 1 11 の表面に蒸着され 図1に示すようにTiNなるセラミックスの強固な皮膜 32を形成する。

【0010】ここでパネ素材11と皮膜32の密着力を 上げるには両者の界面34の近傍においてバネ素材11 の成分であるFe. Cと皮膜32の成分であるTi,が 相互に十分拡散していることと共に雰面を挟んでの内部 応力の変化を十分なだらかにする必要があり、これに伴 い硬度の変化をなだらかにする必要がある。一方、皮膜 32の外面36においては表面における腐食、破壊に対 する耐性を上げるため内部応力、硬度はなるべく高いこ とが望ましい。ところで、TiNセララミックスにおいて はNの成分比が増加するほど内部応力と硬度が増加する 傾向がある。本実施例においてはこれいらの点に留意し、 蒸着の開始時においては導入する窒素ガスの分圧を1× 10- 1 Torrと低くし、皮膜322の成長とともに暫 次圧力を高め同分圧を8×10-4 Trorrにまで高め るようにした。この結果、皮膜32及び界面34近傍に おけるTi, N, Fe及びCの成分比はAESによる分 析によれば、それぞれ図4における曲線41、42、4 3および44に示すようになり、界面34の前後におけ る急峻な成分比の変化が防止され、しかも外表面36に おいてはNの成分比が十分高くなっていることが認めら れ、強固な皮膜32をバネ素材11の上に十分な密着力をもって被覆できること」が明らかとなった。ここで図4の縦軸は成分比、横軸は1皮膜の外表面36からの深さを示す。

【0011】本実施例によれば、従来腐食ビットの発生を防ぐため硬度の上限がJHv500程度に抑えられていたパネ素材11の硬度をJHv650とすることにより固有周波数を424Hzより550Hzと高めサージングを完全に防止するとともに、繰り返し圧縮に対するへたりの歪量を従来の1/6とし、しかも疲労破壊に対する寿命は従来の2倍とし、しかも潤滑油に対する耐食性においても問題のないエンジン用弁パネが実現できた。

【0012】次に本発明(の第2の実施例を説明する。ま ず第1の実施例と同じ鋼材(SUP)で同じ太さの線材 を用意しオイルテンパータ処理により硬度Hv720の熱 処理線材を製造した。次はこの線材を定寸に切断したの ち冷間でコイリングを行い、第3図に示される形状で第 1表に示される諸元の図 | 5においてその断面が示される エンジン用弁パネのコイイル状のパネ素材51を成形し た。次に該バネ素材511に対し表面加工としてショット ピーニングを行ったのちネ約80℃のブルーシューマーの 無電解メッキ液 (pH6)) に15分間浸しNi92%, P8%のNiPの皮膜をパネ素材51の表面に析出さ せ、図5に示す第1の皮提度52としてこれを被覆する。 次にこの状態で400℃:1Hrの熱処理を行い該第1の 皮膜の硬度をHv100 0程度としたのち図2に示す直 流方式のイオンプレーティイ ング装置を用い第1の実施例 の場合と同様の方法によりTiNの皮膜である第2の皮 膜53が前記第1の皮膜!52の表面に蒸着されこれを被 覆する。本実施例の場合とはパネ素材51とTiNの皮膜 53とが中間層であるN 1P膜52を介して結合されて いる。ここで、バネ素材 51. NiP膜 52 およびTi N皮膜 5 3 の硬度はそれ-ぞれHv 7 2 0. Hv 1 0 0 0 およびHv1600であり、中間層であるNiP膜52 の介在により、パネ素材料に直接TiN皮膜を被覆した第 1の実施例の場合よりも]更に膜の厚さ方向に対する硬度 50 の勾配を綴やかにするこ、とができる。この結果、本実施

例においてはTiN膜の表面硬度および密着力を第1の 実施例よりも更に高めることができ、 へたりおよび疲労 破壊に対する耐性が更に向上する。更に、中間層NiP 膜は湿式の化学メッキによるため、 ピンホールが少な く、これにより腐食に対する耐性が向上する。なお本実 施例においては中間層たる第1の皮膜としてNiP膜を 用いたがこの代わりにNiB膜を用いいても同様の効果が えられる。

【0013】次に本発明の第3の実施例を説明する。先 ず第2の実施例におけるショットピーニンされたパネ素 10 材51を準備し、図7に示すP-CWD装置の真空槽7 2内に配された下側の平行平板電極 77 3の上に取り付け る。真空槽72は排気口76および導入口77を備え、 はじめは排気ロ76より排気しつつ、 ArとTiCl4 の混合ガスを導入口77より導入し、 檜内の真空度を5 ×10<sup>-1</sup> Torrに保持する。この状態で上側の平行 平板電極74と下側の平行平板電極773の間に高周波電 源78により23.56MHzのRFF電界を加える。こ れにより導入された混合ガスのプラズズマが電極間に発生 し、活性化されたチタンがアルゴンにより清浄化された 20 パネ素材51の表面に緻密且つ強固に付着し図6に示す T1膜62を形成する。次にこの状態から更に導入口7 7からN2 ガスを混合ガスの1成分として追加導入し槽 内の真空度が1TorrになるようにC保持した状態でR F電界によるプラズマの励起を続行する。これにより活 性化された窒素及びチタンが混じりあって前記T1膜6 2の上に緻密且つ強固に付着し図6に示すTiN膜63 を形成する。その後、熱処理をすることにより前記の膜 62および63は互いに拡散しあい図8に示すようにT 1 Nの皮膜 8 2 によりバネ素材 5 1 が被覆されてなるエ 30 ンジン用弁パネがつくられる。本実施的例によれば図8に おける皮膜82および界面83の近傍の構成元素の成分 比は図4に示す第1の実施例のものととほぼ同様であり、 皮膜の密着強度は十分高く、その上、 プラズマ状態で形 成されるため皮膜が緻密となり、第11の実施例に比し疲 労破壊および潤滑油に対する耐性は更に倍増する。以上 の如く本発明の実施例として最外層の皮膜としてTiN 膜を用いたものにつき説明いたが、本発明はこれに限る ものではなく、TiNの代わりにZrN、HfN、Zr C, HfC等の金属化合物即ちセラミシックスを用いても 40 78 高周波電源

同様の効果が得られる。

[0014]

【発明の効果】本発明に、よれば前記の如く、 高速動作へ の追随性が優れ、サージ:ングが防止でき、繰り返し動作 滑油に対する耐食性に優{れているという条件を同時に満 足するエンジン用弁パネの実現が出来る。

[0 0 1 5]

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の9実施例におけるパネ素材の被覆 構造を示す断面図である。,

【図2】本発明の第1の美実施例の製造に用いられるイオ ンプレーティングの系統をを示す図である。

【図3】本発明の第1の9実施例のコイル形状を示す正面 図である。

【図4】本発明の第1の美実施例の皮膜および界面部にお ける成分の比率を示す図である。

【図5】本発明の第2の4実施例におけるバネ素材の被覆 構造を示す断面図である。、

【図6】本発明の第3の美実施例におけるバネ素材の熱処 理前の膜構造を示す断面図である。

【図7】本発明の第3の約実施例の製造に用いられるP-CVD装置の系統を示す図である。

【図8】本発明の第3の 実施例におけるバネ素材の熱処 理後の被覆構造を示す断面図である。

【符号の説明】

11,51 パネ素材

21,72 真空槽

28.76 排気口

26,77 導入口

22 陰極

23 ポート

24 直流電源

27 チタン材

32,82 TiN皮膜

34,83 界面

52 第1の皮膜

53 第2の皮膜

73,74 平行平板電極

[図1] [図5] 【図6】

